LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C08F 2/38, 220/18, 220/10, 293/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/37507

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

29. Juni 2000 (29.06.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/10015

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. Dezember 1999

(16.12.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 58 708.2 199 09 803.4 18. Dezember 1998 (18.12.98) DE DE

5. März 1999 (05.03.99)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; D-48165 Münster (DE). BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BREMSER, Wolfgang [DE/DE]; Am Brook 10, D-48165 Munster (DE). STRICK-MANN, Frank [DE/DE]; Südstrasse 25, D-48565 Steinfurt (DE). BENDIX, Maximilian [DE/DE]; Von-Steinfurtstrasse 20, D-59302 Oelde (DE). PAULUS, Wolfgang [DE/DE]; Pfannenstiel 68, D-55270 Ober-Olm (DE). RAETHER, Roman, Benedikt [DE/DE]; Albert-Schweitzer-Strasse 27, D-67117 Limburgerhof (DE). CHRISTIE, David [AU/DE]; Nietzschestrasse 11, D-68165 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter, Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A POLYMER REACTION PRODUCT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES POLYMEREN UMSETZUNGSPRODUKTS

$$R_{3}$$
 $C = C < R_{1}$ (1)

(57) Abstract

A method for producing a reaction product (A) comprising the following step (i): (iv) a reaction mixture comprising at least one radically reactable monomer (a) is reacted in radical conditions in the presence of at least one radical initiator and a compound of formula (I), wherein R₁-R₄ represent independently from each other hydrogen, a respectively unsubstituted or substituted alkyl radical, a cycloalkyl radical, an aralkyl radical, an unsubstituted or substituted aromatic hydrocarbon radical, under the proviso that at least two from R1-R4 represent an unsubstituted or substituted aromatic hydrocarbon radical.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung eines Umsetzungsprodukts (A), das die folgende Stufe (i) umfaßt: (iv) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemischs, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbares Monomer (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung der Formel (I), wobei R1 bis R4 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, in wäßriger Phase.

15

20

30

5 Verfahren zur Herstellung eines polymeren Umsetzungsprodukts

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Umsetzungsprodukts (A) durch Reaktion unter radikalischen Bedingungen mindestens eines radikalisch umsetzbaren Monomers (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung (I), wie nachstehend definiert, in wäßriger Phase, dieses Umsetzungsprodukt an sich, ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers unter Verwendung dieses Umsetzungsprodukts, sowie deren Verwendung in Polymerdispersionen.

Die vorliegende Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der radikalischen Polymerisation, die Merkmale aufweist, die typisch für ein lebendes Polymerisationssystem sind, wobei das erfindungsgemäße Verfahren prinzipiell in der Lage ist, Umsetzungsprodukte bzw. Polymere bereit zu stellen, die eine enge Molekulargewichtsverteilung (Mw/Mn) aufweisen können. Darüber hinaus können durch entsprechende Auswahl an Monomeren und ggf. aufeinanderfolgende Zugabe von verschiedenen Monomeren sowohl unverzweigte als auch verzweigte Homo- und Copolymere sowie Blockcopolymere hergestellt werden. Dabei betrifft die vorliegende Erfindung neben den Polymeren an sich auch ein in einer ersten Stufe erhaltenes Umsetzungsprodukt.

Seit einigen Jahren besteht ein starkes Interesse an Verfahren bzw. Verfahrenskonzepten, die sich zur Herstellung einer Vielzahl von Polymeren eignen und es ermöglichen, derartige Polymere mit vorbestimmter Struktur, Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung bereit zu stellen.

So beschreibt die WO 98/01478 ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren, bei dem das umzusetzende Monomer, das insbesondere unter Vinylmonomeren und ungesättigte Gruppen aufweisenden Säurederivaten, wie z.B. Anhydride,

10

15

25

Ester und Imide der (Meth)acrylsäure ausgewählt wird, in Gegenwart eines radikalischen Starters und einer Thiocarbonylthio-Verbindung als Kettenübertragungsmittel umgesetzt wird.

Die WO 92/13903 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit einem niedrigen Molekulargewicht durch Radikalkettenpolymerisation von einem oder mehreren Monomeren in Gegenwart eines Gruppenübertragungsmittels, wie darin definiert, das eine C-S-Doppelbindung aufweist. Ausweislich dieser Druckschrift wirken die dort beschriebenen, eine C-S-Doppelbindung aufweisenden Verbindungen nicht nur als Kettenübertragungsmittel, sondern auch als Wachstumsregler, so daß es gemäß dieser Druckschrift lediglich möglich ist, in Gegenwart dieser Verbindung Polymere mit niedrigem Molekulargewicht herzustellen.

Ein Verfahren zur Radikalkettenpolymerisation ungesättigter Monomere in wäßrigem Medium und in Anwesenheit eines Makromonomers mit einer -CH₂-C(X)=CH₂-Endgruppe, in der X wie darin definiert ist, wird in der WO 93/22351 beschrieben. Ausweislich der Beispiele dieser Anmeldung werden dort jeweils verschiedene (Meth)acrylate bzw. (Meth)acrylsäure und ggf. Monomere wie Styrol unter Emulsions- oder Suspensionspolymerisations-Bedingungen umgesetzt.

Die WO 93/22355 betrifft ein Verfahren zur Herstellung vernetzbarer Polymere unter Verwendung eines Makromonomers wie in der WO 93/22351 beschrieben.

Die WO 96/15157 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit vergleichsweise enger Molekulargewichtsverteilung, in dem ein Vinylmonomer, wie darin definiert, mit einem ebenfalls Vinyl-terminierten Makromonomer in Anwesenheit eines radikalischen Initiators umgesetzt wird.

Ferner betrifft die WO 98/37104 die Herstellung von bzgl. des Molekulargewichts kontrollierten Polymeren, u.a. solchen auf Acrylat-Basis, durch radikalische Polymerisation von entsprechenden Monomeren unter Verwendung eines darin näher definierten Kettenübertragungsmittels mit einer C-C-Doppelbindung und

10

Resten, die diese Doppelbindung bzgl. der radikalischen Anlagerung von Monomeren aktivieren.

Eine Radikalkettenpolymerisation bzw. -copolymerisation mit einem ω-ungesättigten Oligo(methylmethacrylat) mit Ethylacrylat, Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril und Vinylacetat als Copolymere wird in einem wissenschaftlichen Artikel in J. Macromol. scl.-chem., A 23 (7), 839-852 (1986) beschrieben.

In Anbetracht dieses Standes der Technik lag die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein neues Verfahren zur Herstellung eines ebenfalls u.a. als Makroinitiator verwendbaren Umsetzungsprodukts bereit zu stellen, das zum einen selbst als Emulgator oder Dispergator anwendbar ist und mit dessen Hilfe auch weitere radikalisch homo- oder copolymerisierbare Monomere umgesetzt werden können, um zu weiteren, gegebenenfalls anders zusammengesetzten Polymeren zu gelangen. Ferner lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine gezielte Einstellung von Eigenschaften von Polymeren und dadurch eine vielseitige Einsatzmöglichkeit solcher Polymere, die erhältlich sind durch einfache radikalische Polymerisation, zu ermöglichen, insbesondere durch Herstellung von Blockstrukturen mittels radikalischer Polymerisation bereitzustellen.

- Diese und weitere Aufgaben werden durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Umsetzungsprodukts (A), das die folgende Stufe (i) umfaßt:
- (i) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemischs, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbares Monomer (a) in
 Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung (I), der Formel

$$R_3$$
 $C = C$ R_1 R_2

15

20

25

wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlen-wasserstoffrest darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen,

in wäßriger Phase,

gelöst.

- Ferner betrifft die Erfindung ein Umsetzungsprodukt (A), das mittels eines Verfahrens umfassend die folgende Stufe (i) herstellbar ist:
 - (i) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemischs, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbaren Monomers (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung (I), der Formel

$$R_3$$
 $C = C$ R_1 R_2

wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen,

in wässriger Phase.

10

15

20

25

30

Im Rahmen des obigen erfindungsgemäßen Verfahrens können alle radikalisch umsetzbaren, Monomere als Monomer (a) eingesetzt werden. Vorzugsweise werden als Monomer (a) solche radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Verbindungen eingesetzt, die eine hydrophile Gruppe, wie z.B. eine Carboxylgruppe umfassen. Weiter bevorzugt handelt es sich bei den Monomeren (a) um hydrophile, radikalisch homo- oder copolymerisierbare Monomere, d.h. um Monomere, deren Löslichkeit in Wasser höher als die von Styrol ist. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener hydrophiler Monomere, sowie Gemische aus mindestens einem hydrophilen Monomer und mindestens einem hydrophoben Monomer im Reaktionsgemisch gemäß Stufe (i) vorhanden sein. Im einzelnen sind als Monomere (a) zu nennen:

(alle Isomere), Propylmethacrylat Ethylmethacrylat, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat (alle Isomere), 2-Ethylhexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Methacrylsäure, Benzylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Methacrylnitril, alpha-Methylstyrol, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat (alle Isomere), Butylacrylat (alle Isomere), 2-Ethylhexylacrylat, Isobornylacrylat, Acrylsäure, Benzylacrylat, Phenylacrylat, Acrylnitril, Styrol, funktionalisierte Methacrylate; unter Glycidylmethacrylat, ausgewählt Styrole, Acrylsäuren und Isomere), Hydroxypropylmethacrylat (alle Hydroxyethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Isomere), (alle Hydroxybutylmethacrylat Triethylenglycolmethacrylat, Itaconanhydrid, Itaconsäure, Glycidylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat (alle Isomere), Hydroxybutylacrylat (alle Isomere), Diethylaminoethylacrylat, Triethylenglycolacrylat, Methacrylamid, N-Methylol-N-n-Butylmethacrylamid, N-tert.-Butylmethacrylamid, N-N-tert-Butylacrylamid, N-Ethylolmethacrylamid, methacrylamid, Butylacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Ethylolacrylamid, Vinylbenzoesäure (alle Isomere), Diethylaminostyrol (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoesäure Diethylamino-alpha-methylstyrol (alle Isomere), para-Isomere), (alle Trimethoxysilylpropylmethacrylat, p-Vinylbenzolsulfonsäure, methylstyrol, Triethoxysilylpropylmethacrylat, Tributoxysilylpropylmethacrylat, Diethoxymethylsilylpropylmethacrylat, Dibutoxymethylsilylpropylmethacrylat, Diisopro-

15

20

Dimethoxysilylpropylmethacrylat, poxymethylsilylpropylmethacrylat, Dibutoxysilylpropylmethacrylat, Diethoxysilylpropylmethacrylat, Trimethoxysilylpropylacrylat, Diisopropoxysilylpropylmethacrylat, Triethoxysilylpropylacrylat, Tributoxysilylpropylacrylat, Dimethoxymethylsilyl-Dibutoxymethylsilyl-Diethoxymethylsilylpropylacrylat, propylacrylat, Dimethoxysilyl-Diisopropoxymethylsilylpropylacrylat, propylacrylat, propylacrylat, Diethoxysilylpropylacrylat, Dibutoxysilylpropyl-acrylat, Diisopropoxysilylpropylacrylat, Vinylacetat und Vinylbutyrat, Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylbromid, sowie Gemische vorstehend genannter Monomere.

Vorzugsweise finden als ein erstes Monomer (a') Acryl- oder Methacrylsäure, ein C₁- bis C₄-Alkyl- oder -Hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat, Vinylacetat, ein substituiertes oder unsubstituiertes Vinylpyrrolidon, ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, oder ein Gemisch aus diesem ersten Monomer (a') mit mindestens einem weiteren radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (a) Verwendung.

Weiterhin wird erfindungsgemäß bei der Herstellung des Umsetzungsprodukts (A) eine Verbindung (I) der Formel

$$R_3$$
 $C = C$ R_1 R_2

verwendet, wobei R_1 bis R_4 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, wobei es erfindungsgemäß erforderlich ist, daß mindestens zwei der R_1 bis R_4 einen unsubstituierten oder substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen.

Auch hier sind prinzipiell alle Verbindungen der o.g. Formel erfindungsgemäß einsetzbar. Vorzugsweise werden als Verbindung (I) Diphenylethylen, Dinaphthalinethylen, 4,4-Vinylidenbis(N,N'-dimethylanilin), 4,4-

Vinylidenbis(amino-benzol), cis-, trans-Stilben oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, weiter bevorzugt Diphenylethylen eingesetzt. Weiterhin können substituierte Diphenylethylene, die entweder an einem oder beiden aromatischen Kohlenwasserstoffresten mit elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Substituenten, wie z.B. tert.-Butyl-, Benzyl- oder CN-Gruppen substituiert sind, oder ein Alkoxydiphenylethylen, wie z.B. Methoxy-, Ethoxy- oder tert.-Butyloxydiphenylethylen, analoge Thio- oder Aminverbindungen, eingesetzt werden.

5

10

15

30

Darüber hinaus wird das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators durchgeführt, wobei hier oxidierende radikalische Initiatoren bevorzugt sind. Vorzugsweise sollte der Initiator wasserlöslich sein. Im der Radikalkettenpolymerisation allgemeinen können jedoch alle bei Peroxo-Verbindungen und/oder verwendeten Azoherkömmlicherweise eingesetzt werden. Geeignete Initiatoren sind in der WO 98/01478 auf S. 10, Z. 17-34 beschrieben, die diesbezüglich vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung aufgenommen wird. Vorzugsweise werden oxidierende Natrium-Kalium-. z.B. wie Initiatoren, radikalische Ammoniumperoxodisulfat, oder eine Kombination eines herkömmlichen, d.h. eines nicht oxidierenden Initiators mit H2O2, eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine vergleichsweise große Menge an radikalischem Initiator zugegeben, wobei der Anteil an radikalischem Initiator am Reaktionsgemisch vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-%, weiter bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Monomers (a) und des Initiators, beträgt. Vorzugsweise beträgt das Verhältnis Initiator zu Verbindung (I) 3:1 bis 1:3, weiter bevorzugt 2:1 bis 1:2, und insbesondere 1,5:1 bis 1:1,5.

Die oben beschriebene Reaktion gemäß Stufe (i) wird in wäßriger Phase, wobei hier Wasser oder Gemische von Wasser mit wassermischbaren Lösungsmitteln, wie z.B. THF und Ethanol bevorzugt sind, durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich die Umsetzung in Gegenwart eines Gemischs aus Wasser und einem

WO 00/37507 PCT/EP99/10015

nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, z.B. einem aromatischen Lösungsmittel wie Toluol, durchzuführen.

In einer weiteren Ausführungsform wird die obige Reaktion gemäß Stufe (i) in Gegenwart mindestens einer Base durchgeführt. Dabei sind als niedermolekulare Basen prinzipiell alle niedermolekularen Basen zu verwenden, wobei NaOH, KOH, Ammoniak, Diethanolamin, Triethanolamin, Mono-, Di-, oder Triethylamin, Dimethylethanolamin, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon bevorzugt und Ammoniak und Di- und Triethanolamin besonders bevorzugt sind.

Die Reaktion gemäß Stufe (i) wird im allgemeinen bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur und unterhalb der Zersetzungstemperatur der Monomeren durchgeführt, wobei vorzugsweise ein Temperaturbereich von 50 bis 150 °C, weiter bevorzugt 70 bis 120 °C und insbesondere 80 bis 110 °C gewählt wird.

10

15

20

25

Obwohl bzgl. der Molekulargewichtsverteilung keinerlei Beschränkungen existieren, kann in der Reaktion gemäß (i) ein Umsetzungsprodukt erhalten werden, das eine Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n gemessen mit Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard von ≤ 4 , vorzugsweise ≤ 3 , weiter bevorzugt ≤ 2 , insbesondere $\leq 1,5$ und in einzelnen Fällen auch $\leq 1,3$ besitzt. Die Molekulargewichte des Umsetzungsprodukts (A) sind durch die Wahl der Verhältnisses Monomere (a) zu Verbindungen (I) zu radikalischem Initiator in weiten Grenzen steuerbar. Dabei bestimmt insbesondere der Gehalt an Verbindung (I) das Molekulargewicht, und zwar derart, daß je größer der Anteil an Verbindung (I) ist, desto geringer das erhaltene Molekulargewicht.

Die Umsetzung gemäß Stufe (i) kann auch in Gegenwart einer oberflächenaktiven Substanz durchgeführt werden.

Das in der Reaktion gemäß (i) erhaltene Umsetzungsprodukt, das in der Regel in Form eines wäßrigen Gemischs anfällt, kann dabei direkt als Dispersion weiter verarbeitet werden, oder aber als Makroinitiator für die weitere Umsetzung gemäß Stufe (ii), wie weiter unten hierin definiert, eingesetzt werden. Ferner ist es

möglich, das Umsetzungsprodukt gemäß Stufe (i) als Feststoff zu isolieren und dann weiter umzusetzen oder einer Anwendung zuzuführen.

Dabei kann in der Umsetzung gemäß Stufe (ii) mindestens ein frei wählbares, radikalisch homo- oder copolymerisierbares Monomer (b) umgesetzt werden. Dabei kann Monomer (b) gleich oder verschieden sein vom in der Stufe (i) eingesetzten Monomer (a). Die Auswahl des Monomers (b) erfolgt prinzipiell nach der gewünschten Struktur des in Stufe (ii) hergestellten Polymers und damit in Abhängigkeit von der angestrebten Verwendung dieses Polymers.

Im einzelnen sind folgenden, vorzugsweise einzusetzende Monomere (b) zu nennen:

Monomere (b) werden vorzugsweise ausgewählt unter monoethylenisch ungesättigten C_3 - bis C_{10} -Monocarbonsäuren, deren Alkalimetallsalzen und/oder Ammoniumsalzen, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure,

Ethylacrylsäure, Allylessigsäure oder Vinylessigsäure, weiterhin monoethylenisch 15 Anhydride, deren Halbester, ungesättigte C₄- bis C₈-Dicarbonsäuren, Alkalimetallsalze und/oder Ammoniumsalze, beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure, Citraconsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder Methylmalonsäureanhydrid; Sulfonsäuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte weiterhin Monomere, beispielsweise Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acryl-amido-2-20 methylpropan-sulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylsäure-3-Methacrylsäure-3-sulfopropylester, weiterhin oder sulfopropylester Phosphonsäuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure oder Acrylamidoethyl-25 propanphosphonsäure, C_1 - bis C_{20} -Alkyl- und Hydroxialkylester von monoethylenisch ungesättigten C_3 - bis C_{10} -Monocarbonsäuren oder C_4 - bis C_8 -Dicarbonsäuren, beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, Stearylacrylat, Maleinsäurediethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Hydroxypropyl-30

methacrylat, weiterhin (Meth)Acrylester von alkoxylierten C1- bis C18-Alkoholen, die mit 2 bis 50 mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen hiervon umgesetzt sind; weiterhin Amide und N-substituierte Amide von monoethylenisch ungesättigten C3- bis C10-Monocarbonsäuren oder C4- bis C8-Dicarbonsäuren, beispielsweise Acrylamid, N-Alkylacrylamide oder N,N-5 Dialkylacrylamide mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe wie N-Methyacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid oder N-Maleinsäuremonomethylhexylamid, Octadecylacrylamid, Diethylaminopropylmethacrylamid oder Maleinsäuremonodecylamid, Acrylamidoglykolsäure; weiterhin Alkylamidoalkyl(meth)acrylate, beispielsweise 10 Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Ethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat oder Dimethylaminopropylmethacrylat, weiterhin Vinylester wie Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, wobei diese nach verseift vorliegen können; weiterhin Polymerisation auch 15 Vinylverbindungen, beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, 1-Vinylimidazol oder 1-Vinyl-2methylimidazol; weiterhin Vinylether von C1- bis C18-Alkoholen, Vinylether von alkoxylierten C1- bis C18-Alkoholen und Vinylether von Polyalkylenoxiden wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Polybutylenoxid, Styrol oder dessen 20 Derivate wie alpha-Methylstyrol, Inden, Dicyclopentadien; Monomere, die oder Iminogruppen aufweisen wie Dimethylaminoethylacrylat, Amino-Diethylaminopropylmethacryamid oder Diethylaminoethylmethacrylat, Allylamin, Monomere, die quaternäre Ammoniumgruppen tragen, z.B. vorliegend als Salze wie sie durch Umsetzung der basischen Aminofunktionen mit Säuren 25 wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Ameisensäure oder Essigsäure oder in quaternisierter Form (Beispiele geeigneter erhalten werden, Quaternisierungsmittel sind Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid), wie z.B. Dimethylaminoethylacrylat-Diallyldimethylammoniumchlorid, Dimethylaminoethylacrylathydrochlorid, 30 Dimethylaminoethylaminopropylmethacrylamid-methosulfat, methylchlorid,

20

25

PCT/EP99/10015

- 11 -

Vinylpyridiniumsalze oder 1-Vinylimidazoliumsalze; Monomere, bei denen die Aminogruppen und/oder Ammoniumgruppen erst nach der Polymerisation und anschließender Hydrolyse freigesetzt werden, wie beispielsweise N-Vinylformamid oder N-Vinylacetamid.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers (B), das umfaßt:

Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Umsetzungsprodukts (A) unter radikalischen Bedingungen in Gegenwart mindestens einem radikalisch homooder copolymerisierbaren Monomer (b).

Die Umsetzung gemäß Stufe (ii) wird prinzipiell nach den üblichen Bedingungen für eine radikalische Polymerisation durchgeführt, wobei geeignete Lösungsmittel anwesend sein können.

Dabei können die Stufen (i) und (ii) im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl räumlich als auch zeitlich getrennt voneinander durchgeführt werden, wobei dann selbstverständlich zunächst Stufe (i) und anschließend Stufe (ii) durchgeführt wird. Darüber hinaus können jedoch die Stufen (i) und (ii) auch in einem Reaktor nacheinander, d.h. zunächst wird die Verbindung der Formel (I) mit mindestens einem Monomer (a) vollständig oder teilweise in Abhängigkeit von der gewünschten Anwendung bzw. der gewünschten Eigenschaften, umgesetzt und anschließend mindestens ein Monomer (b) zugegeben und radikalisch polymerisiert oder aber von Anfang an ein Monomerengemisch umfassend mindestens ein Monomer (a) und mindestens ein Monomer (b) eingesetzt und mit der Verbindung (I) zur Reaktion gebracht. Dabei wird angenommen, daß die Verbindung (I) zunächst mit dem mindestens einen gebildete daraus anschließend das und reagiert (a) Monomeren Umsetzungsprodukt (A) oberhalb eines bestimmten Molekulargewichts auch mit dem Monomeren (b) reagiert.

Je nach Reaktionsführung ist es dabei erfindungsgemäß möglich, an den Endgruppen funktionalisierte Polymere, Block- oder Multiblock- sowie

Gradienten(Co)Polymere, sternförmige Polymere, Pfropf-Copolymere und verzweigte (Co)Polymere herzustellen.

Wie sich aus obigem ergibt, betrifft die vorliegende Erfindung auch das Polymer (B) an sich, das durch das oben definierte Verfahren herstellbar ist. Dabei wird die erfindungsgemäße Umsetzung vorzugsweise so durchgeführt, daß ein Polymer (B) erhalten wird, das Blockstruktur aufweist. Dabei ist es erfindungsgemäß zum ersten Mal möglich, in einfacher Weise unter Verwendung einer einfach zugänglichen Verbindung (I) Blockcopolymere bereitzustellen, die z.B. einen hydrophilen Block, wie z.B. einen (Meth)acrylsäure- oder einen C₁₋₄-Alkyl(meth)acrylat-Block und eine weiteren, vorzugsweise hydrophoben Polymer-Block, wie z.B. einen Block auf der Basis von vinylaromatischen Monomeren, wie z.B. Styrol oder substituierten Styrolen, sowie nichtaromatischen Vinylverbindungen, wie z.B. Vinylacetat, sowie höhere (> C₄) Alkyl(meth)acrylate aufweisen.

15 Ferner sind erfindungsgemäß auch Polymere der folgenden Struktur herstellbar:

Poly((meth)acrylsäure-stat-(meth)acrylat-b-(styrol-stat-(meth)acrylat)), wobei der Begriff "(meth)acrylat", Alkylester der Methacrylsäure und Acrylsäure bezeichnet.

Im einzelnen sind die folgenden, neuen Blockcopolymere zu nennen:

Poly(acrylsäure-b-styrol), Poly(methylmethacrylat-b-styrol), Poly(methacrylsäure -b-hydroxyethylacrylat), Poly(methacrylsäuremethylester-b-N-vinylpyrrolidon), Poly(methacrylsäuremethylester-b-N-vinylformamid), Poly(methacrylsäuremethylester-b-hydroxyethylacrylat), Poly(methacrylsäuremethylester-b-(styrolstat-acrylnitril)), Poly(n-butylacrylat-b-styrol-b-n-butylacrylat), Poly(methylmethacrylat-b-styrol-b-methylmethacrylat-b-styrol), Poly(n-butylacrylat-b-styrol-b-n-butylacrylat-b-styrol-b-n-butylacrylat-b-styrol).

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch ein wäßriges Gemisch, umfassend das erfindungsgemäße Umsetzungsprodukt (A), das erfindungsgemäße Polymer (B) oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon.

Insbesondere läßt sich das wäßrige Gemisch, das das Umsetzungsprodukt (A) enthält, als Primärdispersion verwenden. Das Umsetzungsprodukt (A) bzw. das Polymer (B) oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon werden können entsprechend dem Einsatzgebiet in hierfür geeigneter Form, insbesondere in Polymerdispersionen, verwendet werden.

Im folgenden soll die vorliegende Erfindung nunmehr anhand einiger Beispiele erläutert werden.

Beispiel 1

10 Synthese von Poly(acrylsäure-b-styrol)

224 g Wasser und 15,4 g 25%-iger Ammoniak wurden auf 90 °C erhitzt. Durch 2 Tropftrichter wurden dann innerhalb von 30 Minuten parallel 3 g 1,1-Diphenylethylen in 45 g Acrylsäure gelöst und 4,73 g Ammoniumperoxodisulfat in 22,4 g Wasser gelöst, zugetropft. Der Ansatz wurde insgesamt 4 Stunden auf 90 °C gehalten.

101 g dieses Ansatzes wurde mit 25 g Wasser, 40 ml 25%-iger Ammoniak-Lösung und 38 g Styrol versetzt und anschließend 13 Stunden bei 90 °C gehalten. Man erhielt ein weißes wasserquellbares Polymer.

20 Beispiel 2

15

25

Synthese von Poly(methylmethacrylat-b-styrol)

125 g 25%-iger Ammoniak-Lösung in 125 g Wasser wurden vorgelegt und das Ölbad auf 90°C gehalten. Durch 2 Tropftrichter wurden dann innerhalb von 60 Minuten parallel 6 g 1,1-Diphenylethylen in 125 g Methylmethacrylat gelöst und 4,73 g Ammoniumperoxodisulfat in 22,4 g Wasser gelöst, zugetropft. Anschließend wurden noch einmal 4,73 g Ammoniumperoxodisulfat in 22,4 g

Wasser gelöst, innerhalb einer Stunde zugetropft. Der Ansatz wurde dann noch eine weiter Stunde bei 90 °C gehalten.

Zu diesem Ansatz wurden noch 65 g Styrol gegeben und die Ölbadtemperatur auf $100\,^{\circ}$ C erhöht. Nach 4 Stunden erhielt man ein weißes wasserquellbares Polymer mit M_w =15.000 g/mol und einer Polydispersität von 1,5. Durch Elektronenmikroskopie wurde die Blockstruktur nachgewiesen.

Beispiel 3

Synthese von Poly(methacrylsäure-b-hydroxyethylacrylat)

10 112 g Wasser und 112 g 25%-igerAmmoniak-Lösung wurden vorgelegt und auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurden 9,46 g Ammoniumperoxodisulfat in 45 g Wasser gelöst innerhalb von 30 Minuten und 6 g 1,1-Diphenylethylen in 107,5 g Methacrylsäure gelöst schnell zugetropft.

Anschließend wurden noch einmal 9,46 g Ammoniumperoxodisulfat in 45 g Wasser gelöst innerhalb von 30 Minuten zugetropft.

Nach der Zugabe wurde der Ansatz noch 5 Stunden bei 90 °C gehalten.

Anschließend wurde 1 mol Hydroxyethylacrylat zugegeben und der Ansatz 5 Stunden bei 85 °C gehalten.

Man erhielt ein wasserlösliches Polymer.

20

25

15

Beispiel 4

Synthese von Poly(methacrylsäuremethylester-b-N-vinylpyrrolidon)

360 g Wasser wurden vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Anschließend wurden parallel 10 g 1,1-Diphenylethylen gelöst und in 200 g Methacrylsäuremethylester, und 10,3 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 100 g Wasser innerhalb von 60 Minuten und 9,2 g 25%-ige Ammoniak-Lösung in 100 g Wasser gelöst innerhalb

von 90 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend noch 3 Stunden bei 90 °C gehalten.

Danach wurden zu 100 g der oben beschriebenen Dispersion 20,4 g N-Vinylpyrrolidon gegeben und der Ansatz 6 Stunden bei 75 °C gehalten.

5

10

15

20

Beispiel 5

Synthese von Poly(methacrylsäuremethylester-b-N-vinylformamid)

360 g Wasser wurden vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Anschließend wurden parallel 10 g 1,1-Diphenylethylen gelöst in 200 g Methacrylsäuremethylester, und 10,3 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 100 g Wasser innerhalb von 60 Minuten und 9,2 g 25%-ige Ammoniak-Lösung in 100 g Wasser gelöst innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend noch 3 Stunden bei 90 °C gehalten.

Danach wurden zu 100 g der oben beschriebenen Dispersion 25 g N-Vinylformamid gegeben und der Ansatz 6 Stunden bei 75 °C gehalten.

Beispiel 6

Synthese von Poly(methacrylsäuremethylester-b-hydroxyethylacrylat)

360 g Wasser wurden vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Anschließend wurden parallel 10 g 1,1-Diphenylethylen gelöst in 200 g Methacrylsäuremethylester, und 10,3 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 100 g Wasser innerhalb von 60 Minuten und 9,2 g 25%-ige Ammoniak-Lösung in 100 g Wasser gelöst innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend noch 3 Stunden bei 90 °C gehalten.

Danach wurden zu 100 g der oben beschriebenen Dispersion 25 g
Hydroxyethylacrylat gegeben und der Ansatz 6 Stunden bei 75 °C gehalten.

Beispiel 7

Synthese von Poly(methacrylsäuremethylester-b-(styrol-stat-acrylnitril))

360 g Wasser wurden vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Anschließend wurden parallel 10 g 1,1-Diphenylethylen gelöst in 200 g Methacrylsäuremethylester, und 10,3 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 100 g Wasser innerhalb von 60 Minuten und 9,2 g 25%-ige Ammoniak-Lösung in 100 g Wasser gelöst innerhalb von 90 Minuten zugetropft. Der Ansatz wurde anschließend noch 3 Stunden bei 90 °C gehalten.

Danach wurden zu 100 g der oben beschriebenen Dispersion 17,2 g Styrol und 1 g Acrylnitril zugegeben und der Ansatz 6 Stunden bei 75 °C gehalten.

Man erhielt ein Polymer mit $M_w = 7.100$ g/mol und einer Polydispersität von 2,7.

Beispiel 8

10

Synthese von Poly(n-butylacrylat-b-styrol-b-n-butylacrylat)

Tropftrichter wurden dann innerhalb von 180 Minuten parallel 11,1 g 1,1-Diphenylethylen in 256 g n-Butylacrylat gelöst und 10,7 g Natriumperoxodisulfat in 100 g Wasser gelöst, zugetropft und innerhalb von 120 Minuten 2,3 g Natriumhydroxid, gelöst in 100 g Wasser. Das Ölbad wurde insgesamt 6 Stunden auf 90 °C gehalten.

Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wurden zum verbleibenden Polymer 138 g Styrol zugegeben und das Ölbad 6 Stunden auf 115 °C gehalten.

Anschließend wurden 169 g n-Butylacrylat zugegeben und das Ölbad 6 Stunden auf 115 °C gehalten.

25 Man erhielt ein Polymer mit $M_w = 366.000$ g/mol und einer Polydispersität von 2,6.

Beispiel 9

Synthese von Poly(methylmethacrylat-b-styrol)

180 g Wasser wurde vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Dann wurden parallel aus 3 Tropftrichter 3 g cis-Stilben gelöst in 50 g Methylmethacrylat und 5 g 25%-ige Ammoniak-Lösung gelöst in 50 g Wasser in 60 Minuten zugetropft und 5,1 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 50 g Wasser in 90 Minuten zugetropft.

Anschließend hielt man den Ansatz noch weitere 4,5 Stunden auf 90 °C. Man erhielt ein Polymer mit $M_w = 54.200$ g/mol und einer Polydispersität von 2,4.

70 g der oben beschriebenen Polymerdispersion wurden auf 115 °C erhitzt und 50 g Styrol zudosiert. Der Ansatz wurde dann 6 Stunden bei 115 °C gehalten.

Man erhielt ein Polymer mit $M_w = 207.000$ g/mol und einer Polydispersität von 3,1.

Beispiel 10

- 15 Synthese von Poly(methylmethacrylat-b-styrol)
 - 180 g Wasser wurde vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Dann wurden parallel aus 3 Tropftrichter 3 g trans-Stilben gelöst in 50 g Methylmethacrylat und 5 g 25%-ige Ammoniak-Lösung gelöst in 50 g Wasser in 60 Minuten zugetropft und 5,1 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 50 g Wasser in 90 Minuten zugetropft.
- Anschließend hielt man den Ansatz noch weitere 4,5 Stunden auf 90 °C. Man erhielt ein Polymer mit $M_w = 46.800$ g/mol und einer Polydispersität von 2,9.
 - 70 g der oben beschriebenen Polymerdispersion wurden auf 115 °C erhitzt und 50 g Styrol zudosiert. Der Ansatz wurde dann 6 Stunden bei 115 °C gehalten.
- Man erhielt ein Polymer mit $M_w = 207.000$ g/mol und einer Polydispersität von 4,2.

Beispiel 11

Synthese von Polymethacrylsäuremethylester (nur 1. Stufe)

180 g Wasser wurde vorgelegt und auf 90 °C gehalten. Dann wurden parallel aus 3 Tropftrichter 5 g 4,4-Vinylidenbis(N,N-dimethylanilin) gelöst in 100 g Methacrylsäuremethylester und 4,6 g 25%-ige Ammoniak-Lösung gelöst in 100 g Wasser innerhalb von 60 Minuten zugetropft und 5,1 g Ammoniumperoxodisulfat gelöst in 100 g Wasser innerhalb von 90 Minuten zugetropft.

Den Ansatz wurde weitere 4 Stunden auf 90 °C gehalten.

Man erhielt ein Polymer mit $M_w = 2.150$ g/mol und einer Polydispersität von 1,2.

10

15

20

5

Beispiel 12

In einem Reaktionsgefäß wurden 52,56 g VE-Wasser vorgelegt und auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend wurden bei einer konstanten Temperatur von 90 °C drei separate Zuläufe parallel und gleichmäßig zudosiert. Zulauf 1 bestand aus 10,18 g Acrylsäure, 18,35 g Methylmethacrylat und 1,49 g Diphenylethylen. Als Zulauf 2 wurden 9,9 g einer 25 Gew.-%-igen Ammoniak-Lösung zugegeben. Zulauf 3 bestand aus einer Lösung von 2,25 g Ammoniumperoxodisulfat in 5,25 g VE-Wasser. Zuläufe I und II wurden innerhalb von 1 Stunde zudosiert, Zulauf III wurde innerhalb von 1,25 Stunden zudosiert. Nach Beenden der Zugabe schloß sich eine 4-stündige Nachpolymerisationsphase unter Kühlung an. Die erhaltene micellare Lösung wies einen Festkörpergehalt von 33 Gew.-% auf.

Beispiel 13

Zunächst wurden 9,1 g des in Beispiel 12 hergestellten Produkts in 51,62 g VE25 Wasser vorgelegt und unter Rühren in einem Reaktor auf 90 °C erwärmt.

Anschließend wurde ein Zulauf, bestehend aus 16,19 g n-Butylmethacrylat, 14,21 g Styrol und 8,88 g Ethylhexylmethacrylat unter intensivem Rühren innerhalb

WO 00/37507 PCT/EP99/10015

- 19 -

von 6 Stunden zudosiert. Die erhaltene Dispersion wies einen Festkörpergehalt von 42 Gew.-% auf.

Beispiel 14

In einem 5-kg Stahlreaktor wurden 906,0 g VE-Wasser vorgelegt und auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend wurden bei einer konstanten Temperatur von 90 °C drei separate Zuläufe parallel und gleichmäßig innerhalb von 4 Stunden zudosiert. Zulauf I bestand aus 457,6 g Ethylacrylat, 215,3 g Acrylsäure und 20,2 g Diphenylethylen. Zulauf II war eine Lösung von 40,4 g Ammoniumperoxodisulfat in 94,2 g VE-Wasser. Zulauf III war zusammengesetzt aus 133,2 g Dimethylethanolamin und 133,2 g VE-Wasser. Nach beendeter Zugabe schloß sich eine 2-stündige Nachpolymerisationsphase bei 90 °C an. Man erhielt eine leicht orange, klare Lösung, die einen pH-Wert von 5,2, eine Viskosität von 5,2 dPas, einen Feststoffgehalt (60 Minuten, bei 130 °C) von 40,3 % und eine alkoholisch bestimmte Säurezahl von 246 mg KOH/g Substanz aufwies.

Beispiel 15

20

25

In einem 5-kg Stahlreaktor wurden 800,0 g der in Beispiel 14 hergestellten wäßrigen Lösung vorgelegt und auf 90 °C erwärmt. Dazu wurde innerhalb von 30 Minuten eine Lösung bestehend aus 83,2 g Ethylacrylat, 67,2 g n-Butylacrylat, 80,0 g Styrol und 89,6 g Hydroxypropylmethacrylat dosiert und nach beendeter Zugabe 5 Stunden bei 90 °C thermolysiert. Man erhielt eine leicht orange Lösung, die einen pH-Wert von 5,3, eine Viskosität von 8,4 dPas, einen Feststoffgehalt (60 Minuten, bei 130 °C) von 39,7 % und eine alkoholisch bestimmte Säurezahl von 133 mg KOH/g Substanz aufwies.

15

Beispiel 16

In einem 5-kg Stahlreaktor wurden 528,7 g VE-Wasser vorgelegt und auf 90 °C aufgeheizt. Anschließend wurden bei einer konstanten Temperatur von 90° drei separate Zuläufe parallel und gleichmäßig innerhalb von 4 Stunden zudosiert. Zulauf I bestand aus 106,2 g MA-13, 378,1 g n-Butylmethacrylat, 159,3 g Styrol, 54,5 g Acrylsäure, 332,4 g Methylmethacrylat und 31,9 g Diphenylethylen. Zulauf II war eine Lösung von 42,5 g Ammoniumperoxodisulfat in 170 g VE-Wasser. Zulauf III enthielt 51,61 g Dimethylethanolamin. Nach beendeter Zugabe schloß sich eine 2-stündige Nachpolymerisationsphase bei 90 °C an. Nach dem Abkühlen erhielt man eine weiße Dispersion, die einen pH-Wert von 5,5, einen Feststoffgehalt (60 Minuten, 130 °C) von 41 %, eine alkoholisch bestimmte Säurezahl von 58 mg KOH/g Substanz und eine Viskosität von 0,9 dPas (23 °C, Kegel/Platte) aufwies. Das Molekulargewicht wurde mittels GPC gegen Polystyrol als Standard bestimmt und betrug M_n 4406 g/mol, M_w 8603 g/mol, Polydispersität 1,95.

MA-13: Methacrylsäureester 13.0 Röhm

Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Herstellung eines Umsetzungsprodukts (A), das die folgende Stufe (i) umfaßt:
 - (ii) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemischs, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbares Monomers (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung (I), der Formel

$$R_3$$
 $C = C$ R_1 R_2

wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen,

in wäßriger Phase.

20

15

- Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktion in Gegenwart mindestens einer Base durchgeführt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Verbindung (I)
 25 Diphenylethylen, ein Alkoxydiphenylethylen, Dinaphthalinethylen, 4,4-

WO 00/37507 PCT/EP99/10015

Vinylidenbis(N,N-dimethylanilin), 4,4-Vinylidenbis(1-aminobenzol), cis-, trans-Stilben oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.

- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei als Monomer (a) ein hydrophiles Monomer, ein Gemisch umfassend mindestens zwei hydrophile Monomere oder ein Gemisch umfassend mindestens ein hydrophiles und mindestens ein hydrophobes Monomer eingesetzt wird.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die niedermolekulare
 Base NaOH, KOH, Ammoniak, Diethanolamin, Triethanolamin, Mono-,
 Di-, oder Triethylamin, Dimethylethanolamin, oder ein Gemisch aus zwei
 oder mehr davon ist.
 - 6. Verfahren zur Herstellung eines Polymers (B), das umfaßt:

- (iii) Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Umsetzungsprodukts (A) unter radikalischen Bedingungen in Gegenwart von mindestens einem, radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (b).
- 20 7. Umsetzungsprodukt (A), das mittels eines Verfahrens umfassend die folgende Stufe (i) herstellbar ist:
- (i) Reaktion unter radikalischen Bedingungen eines Reaktionsgemischs, umfassend mindestens ein radikalisch umsetzbaren Monomers (a) in Gegenwart mindestens eines radikalischen Initiators sowie einer Verbindung (I), der Formel

WO 00/37507 PCT/EP99/10015

- 23 -

$$R_3$$
 $C = C < R_1$ R_2

wobei R₁ bis R₄ jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, einen jeweils unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, Cycloalkylrest, Aralkylrest, einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der R₁ bis R₄ einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest darstellen,

in wässriger Phase.

10

25

- 8. Polymer B, das durch ein Verfahren umfassend die Stufe (ii) herstellbar ist:
- Umsetzung des in Stufe (i) erhaltenen Umsetzungsprodukts (A)
 unter radikalischen Bedingungen in Gegenwart von mindestens
 einem, radikalisch homo- oder copolymerisierbaren Monomer (b).
- 9. Wässriges Gemisch umfassend ein Umsetzungsprodukt (A) gemäß
 Anspruch 7 oder ein Polymer (B) gemäß Anspruch 8 oder eine
 Kombination aus zwei oder mehr davon.
 - 10. Verwendung eines wässrigen Gemischs enthaltend das Umsetzungsprodukt (A) oder das Polymer B oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon als Dispersion.

Information on petent family members

Inter_onal Application No PCT/EP 99/10015

Patent document cited in search report		Publication date		atent family member(s)		Publication date
WO 9713792	A 1	7-04-1997	AU BR CN EP JP PL	7079896 9611112 1198749 0853634 11513429 326029	A A T	30-04-1997 13-07-1999 11-11-1998 22-07-1998 16-11-1999 17-08-1998
WO 9322351	A 1	1-11-1993	US AU AU BR CA EP JP JP KR NZ NZ US	5264530 673173 4230993 4231093 9306411 9306420 2134868 2134870 0638097 105457 2897846 7506392 7506393 161999 252517 252518 9322355 5371151 5362826	B A A A A A A B T T B A A A A	23-11-1993 31-10-1996 29-11-1993 29-11-1993 15-09-1998 15-09-1998 11-11-1993 11-11-1993 15-02-1995 18-06-1996 31-05-1999 13-07-1995 13-07-1995 15-01-1999 25-06-1996 26-07-1996 11-11-1993 06-12-1994 08-11-1994
EP 0597747	A 1	8-05-1994	FR AT DE DE DK ES FI GR US	2697840 133940 69301524 69301524 597747 2084470 934953 3019701 5395903	T D T T T A T	13-05-1994 15-02-1996 21-03-1996 19-09-1996 11-03-1996 01-05-1996 11-05-1994 31-07-1996 07-03-1995
WO 9322355	A 1	1-11-1993	US AU AU BR CA EP JP JP KR VO US US IL MX	5264530 673173 4230993 4231093 9306411 9306420 2134868 2134870 0638097 105457 2897846 7506392 7506393 161999 252517 252518 9322351 5371151 5362826 105650 9302988	B A A A A A A A A B T T B A A A A A A	23-11-1993 31-10-1996 29-11-1993 29-11-1993 15-09-1998 15-09-1998 11-11-1993 11-11-1993 15-02-1995 18-06-1996 31-05-1999 13-07-1995 13-07-1995 15-01-1999 25-06-1996 26-07-1996 11-11-1993 06-12-1994 08-11-1996 01-12-1993

pct/EP 99/10015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F2/38 C08F220/18 C08F293/00 C08F220/10 According to international Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) COSF COSD IPC 7 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to daim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages WO 97 13792 A (COMMW SCIENT IND RES ORG 1,2,4-10X ;DU PONT (US); RIZZARDO ENZIO (AU); THANG) 17 April 1997 (1997-04-17) *page 11, line 20-25 combination (Ij); example 7,9; page 3, line 5-page 6, line 1; page 21, line 4; page 1, line 17-26; page 7, line 5-30 * page 8, line 9 -page 12, line 25; table 9 1,2,4,5, WO 93 22351 A (DU PONT) X 7,9,10 11 November 1993 (1993-11-11) cited in the application 6,8 * page 3, line 12-33; page 5 line Y 23-30; page 27, line 6; page 4, line 26-31; page 12, line 21-page 13, line 24; page 9, line 16-page 11, line 2; page 8, line 8-9* Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. X "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance Invention "E" earlier document but published on or after the international fling date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be concidered to involve an inventive step when the document is taken along "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another chatton or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed in wention cannot be considered to involve an invention step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person sidiled in the art. "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date cisimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 16/03/2000 6 March 2000 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiann 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016 Hammond, A

tritler onal Application No PCT/EP 99/10015

		FC1/EL 39/10019		
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Relevant to claim No.		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	1100000		
X	EP 0 597 747 A (RHONE POULENC CHIMIE) 18 May 1994 (1994-05-18)	1,4,7,9, 10		
Υ	* page 1, line 41-56; page 3, line 24-33; page 4, line 6-11; page 4, line 29-32 *	6,8		
X	WO 93 22355 A (DU PONT) 11 November 1993 (1993-11-11) cited in the application * page 5, line 30-page 6, line 4; page 4, line 34-page 5, line 15; page 3, line 20-page 4, line 5; page 12, line 27-page 13, line 30; page 10, line 27-page 11, line 6; page 8, line 14 * page 32, line 6	1,2,4,5, 7,9,10		
Y	WO 96 15157 A (DU PONT ; COMMW SCIENT IND RES ORG (AU); MOAD GRAEME (AU); MOAD CAT) 23 May 1996 (1996-05-23) * page 1, line 29-page 4, line 10; example 1-9 * page 8, line 13-15; claims 1-10	6,8		
Y	EP 0 218 436 A (DU PONT) 15 April 1987 (1987-04-15) * claims 1-5; page 6, line 8 *	6,8		
X	WO 91 06535 A (COMMW SCIENT IND RES ORG) 16 May 1991 (1991-05-16) * page 7, line 35-40 combination (Ie); page 2, line 11-page 3, line 7; page 4, line 16-18; page 8, line 4 *	1,4,7,9,		
X	US 5 385 996 A (RIZZARDO EZIO ET AL) 31 January 1995 (1995-01-31) * example 47; column 3, line 18- column 5, line 30; column 5, line 45-54; column 1, line 40-62 *	1,2,4-10		
X	WO 95 12568 A (COMMW SCIENT IND RES ORG; RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA (AU);) 11 May 1995 (1995-05-11) *: page 2, line 3-14; page 2, line 23-27; page 11, line 1-17; page 11, line 29-30 *	1,4,7,9, 10		
A	EP 0 732 359 A (BASF AG) 18 September 1996 (1996-09-18) abstract	3		

Information on patent family members

Inter mai Application No PCT/EP 99/10015

	tent document in search report		Publication date		atent family member(s)	Publication dat
WO	9322355	Α		US	5773534 A	30-06-1998
	9615157	Α	23-05-1996	AU	4103596 A	06-06-1996
		• •		BR	9510336 A	02-06-1998
				CA	2205030 A	23-05-1996
				EP	0791016 A	27-08-1997
				JP	10508885 T	02-09-1998
FP	0218436		15-04-1987	US	4656226 A	07-04-1987
	0220.00			ΑT	69057 T	15-11-1991
				AU	584848 B	01-06-1989
				ΑU	6325986 A	02-04-1987
			,	BR	8604644 A	09-06-1987
				CA	1247272 A	20-12-1988
				DE	3682251 A	05-12-1991
				DK	463086 A	31-03-1987
				ES	2002014 A	01-07-1988
				HK	28192 A	24-04-1992
				JP	1958714 C	10-08-1995
				JP	6092473 B	16-11-1994
				JP	62081459 A	14-04-1987
				KR	9508518 B	31-07-1995
				MX	164882 B	29-09-1992
				NO	863873 A,B,	31-03-1987
				SG	101791 G	17-01-1992
				ZA 	8607454 A	25-05-1988
MO	9106535	Α	16-05-1991	AT	154343 T	15-06-1997
				AU	6616990 A	31-05-1991
				DE	69030925 D	17-07-1997
				DE	69030925 T	29-01-1998 02-09-1992
				EP	0500575 A	16-12-1997
				US	5698648 A	
115	5385996	Α	31-01-1995	US	5874511 A	23-02-1999
00				US	5932675 A	03-08-1999
				ΑT	129719 T	15-11-1995
				AU	605534 B	17-01-1991
				AU	8339687 A	30-06-1988
				MO	8804304 A	16-06-1988
				DE	3751581 D	07-12-1995
				DE	3751581 T	13-06-1996
				EP	0333758 A	27-09-1989
				JP	2501486 T	24-05-1990 30-07-1998
				JP	2780716 B	
WC	9512568	Α	11-05-1995	AU	688403 B	12-03-1998
				AU	8054494 A	23-05-1995
				BR	9408154 A	05-08-1997
				CA	2175655 A	11-05-1995
				CN	1138320 A	18-12-1996 04-09-1996
				EP	0729449 A	14-10-1997
				JP	9510181 T	24-06-1997
				NZ	275060 A	02-11-1999
				US	5977278 A	30-06-1998
				US ZA	5773543 A 9408673 A	04-07-199
					M C./DOM	UT U1 133

information on patent family members

Inter. conal Application No PCT/EP 99/10015

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0732359 A	18-09-1996	DE 19508935 A JP 8311279 A	19-09-1996 26-11-1996
		جين الله ف الله بن ها كا السبب من الما كا حديد الله عن جد مديد بن م	

Inter naiee Aktenzeichen
PCT/EP 99/10015

A KLASSIF IPK 7	ZIERUMO DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES CO8F2/38 CO8F220/18 CO8F220/10	C08F293/00	
Nach der Inte	emationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifi	kation und der IPK	
B. RECHER	CHIERTE GEBIETE		
Recherchlert IPK 7	er Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08F C09D		
	æ aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowe		
Während de	r Internationalen Recherche konsuitierte elektronische Datenbank (Nam	ie der Daterbank und evu. Verweinem C	
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowett erforderlich unter Angabe o	er in Betracht kommenden Telle	Betr. Anapruch Nr.
X	WO 97 13792 A (COMMW SCIENT IND RE; DU PONT (US); RIZZARDO ENZIO (AU) 17. April 1997 (1997-04-17) * Seite 11, Zeile 20-25 Verbindung Beispiele 7, 9; Seite 3, Zeile 5 6, Zeile 1; Seite 21, Zeile 4; S Zeile 17-26; Seite 7, Zeile 5-30 Seite 8, Zeile 9 -Seite 12, Zeile Tabelle 9	; THANG) (Ij); - Seite Seite 1, * 25;	1,2,4-10
	ittere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	LA world and an Appropriate for the
"A" Veröff aber "E" äiherer Anım "L" Veröff sche ande soll e suseç "O" Veröf eine "P" Veröf	re kasgorien von angegeben in von der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist sockument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelnaft erentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelnaft ereintlichung, die geeignet ist, einen Veröffentlichungsdatum einer sen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden geführt) genaben anderen besonderen Grund angegeben ist (wie jeführt, die sich auf eine müncliche Offenbarung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bozicht fertilichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	T" Spätere Veröffentüchung, die nach de oder dem Prioritätsdatum veröffentüchnenden dem Prioritätsdatum veröffentüchnenden dem Enindung zugrundellegenden Prinzip Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedkann allein aufgrund dieser Veröffent erfinderischer Tätigkeit beruhend bet "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedkann nicht als auf erfinderischer Tätigkent veröffentlichung nicht veröffentlichung nicht veröffentlichung dieser Kategorie diese Verbindung für einen Fachmar "ä." Veröffentlichung, die Mitglied derzeib Absendedatum des Internationalen in	nur zum Verständnis des der se oder der ihr zugrundellegenden eutung; die beanspruchte Erfindung illchung nicht als neu oder auf rachtet werden eutung; die beanspruchte Erfindung gkeit beruhend betrachtet hit einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und nn naheilegend ist en Patentämnile ist
	6. März 2000	16/03/2000	
ì	d Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevolimächtigter Bedlenstater	
	NL - 2280 HV Rijawijk Tei. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni. Fey: (-31-70) 340-3016	Hammond, A	

Inte. onales Aktenzeichen
PCT/EP 99/10015

	PCI/EP	99/10015
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93 22351 A (DU PONT) 11. November 1993 (1993-11-11) in der Anmeldung erwähnt	1,2,4,5, 7,9,10
Y	* Seite 3, Zeile 12-33; Seite 5, Zeile 23-30; Seite 27, Zeile 6; Seite 4, Zeile 26-31; Seite 12, Zeile 21 - Seite 13, Zeile 24; Seite 9, Zeile 16 - Seite 11, Zeile 2; Seite 8, Zeile 8-9 *	6,8
X	EP 0 597 747 A (RHONE POULENC CHIMIE) 18. Mai 1994 (1994-05-18)	1,4,7,9, 10
Y	* Seite 1, Zeile 41-56; Seite 3, Zeile 24-33; Seite 4, Zeile 6-11; Seite 4, Zeile 29-32 *	6,8
X .	WO 93 22355 A (DU PONT) 11. November 1993 (1993-11-11) in der Anmeldung erwähnt * Seite 5,Zeile 30-Seite 6,Zeile 4 ;Seite 4,Zeile 34-Seite 5,Zeile 15 ;Seite 3,Zeile 20-Seite 4,Zeile 5 ;Seite 12,Zeile 27-Seite 13,Zeile 30 ;Seite 10,Zeile 27-Seite 11,Zeile 6 ;Seite 8,Zeile14* Seite 32, Zeile 6	1,2,4,5, 7,9,10
Y	WO 96 15157 A (DU PONT ; COMMW SCIENT IND RES ORG (AU); MOAD GRAEME (AU); MOAD CAT) 23. Mai 1996 (1996-05-23) * Seite 1, Zeile 29 - Seite 4, Zeile 10; Beispiele 1-9 * Seite 8, Zeile 13-15; Ansprüche 1-10	6,8
Y	EP 0 218 436 A (DU PONT) 15. April 1987 (1987-04-15) * Ansprüche 1-5 ; Seite 6, Zeile 8 *	6,8
X	WO 91 06535 A (COMMW SCIENT IND RES ORG) 16. Mai 1991 (1991-05-16) * Seite 7, Zeile 35-40 Verbindung (Ie); Seite 2, Zeile 11 - Seite 3, Zeile 7; Site 4, Zeile 16-18; Seite 8, Zeile 4 *	1,4,7,9,
X	US 5 385 996 A (RIZZARDO EZIO ET AL) 31. Januar 1995 (1995-01-31) * Beispiel 47; Spalte 3, Zeile 18 - Spalte 5, Zeile 30; Spalte 5, Zeile 45-54; Spalte 1, Zeile 40-62 *	1,2,4-10
	·-/	

Inter: onales Aktenzoichen
PCT/EP 99/10015

C.(Fortsetz	C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN							
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowelt erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden	Telle Betr. Anspruch Nr.						
X	WO 95 12568 A (COMMW SCIENT IND RES ORG ;RIZZARDO EZIO (AU); THANG SAN HOA (AU);) 11. Mai 1995 (1995-05-11) * Site 2, Zeile 3-14; Seite 2, Zeile 23-27; Seite 11, Zeile 1-17; Seite 11, Zeile 29-30 *	1,4,7,9,						
A	EP 0 732 359 A (BASF AG) 18. September 1996 (1996-09-18) Zusammenfassung	3						
	•							

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentiamilie gehören

Inter: _nalee Akterizekchen
PCT/EP 99/10015

	erchenbericht		Datum der	ħ	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	Patentdokumer	π A	Veröffentlichung	AU BR CN EP	7079896 A 9611112 A 1198749 A 0853634 A	30-04-1997 13-07-1999 11-11-1998 22-07-1998
 WO 93	 322351		11-11-1993	JP PL US	11513429 T 326029 A 5264530 A	16-11-1999 17-08-1998
				AU AU BR CA CA EP JP JP KR NZ WO	673173 B 4230993 A 4231093 A 9306411 A 9306420 A 2134868 A 2134870 A 0638097 A 105457 A 2897846 B 7506392 T 7506393 T 161999 B 252517 A 252518 A 9322355 A 5371151 A	31-10-1996 29-11-1993 15-09-1998 15-09-1998 11-11-1993 11-11-1993 15-02-1995 18-06-1996 31-05-1999 13-07-1995 13-07-1995 15-01-1999 25-06-1996 26-07-1996 11-11-1993 06-12-1994
EP 0!	597747	A	18-05-1994	FR AT DE DE DK ES FI GR	5362826 A 2697840 A 133940 T 69301524 D 69301524 T 597747 T 2084470 T 934953 A 3019701 T 5395903 A	08-11-1994 13-05-1994 15-02-1996 21-03-1996 19-09-1996 11-03-1996 01-05-1996 11-05-1994 31-07-1996 07-03-1995
ЙО 9:	322355	A	11-11-1993	US AU AU BR CA EP JP JP KR NZ WO US IL MX	5264530 A 673173 B 4230993 A 4231093 A 9306411 A 9306420 A 2134868 A 2134870 A 0638097 A 105457 A 2897846 B 7506392 T 7506393 T 161999 B 252517 A 252518 A 9322351 A 5371151 A 5362826 A 105650 A 9302988 A	23-11-1993 31-10-1996 29-11-1993 29-11-1993 15-09-1998 15-09-1998 11-11-1993 11-11-1993 15-02-1995 18-06-1996 31-05-1999 13-07-1995 13-07-1995 15-01-1999 25-06-1996 26-07-1996 11-11-1993 06-12-1994 08-11-1994

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interr inales Aktenzelchen
PCT/EP 99/10015

lm Re angeführt	cherchenberich es Patentdokun	t nent	Datum der Veröffentlichung		tglied(er) der atentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO	9322355	A	<u> </u>	US	5773534 A	30-06-1998
WO	9615157	A	23-05-1996	AU BR CA EP	4103596 A 9510336 A 2205030 A 0791016 A	06-06-1996 02-06-1998 23-05-1996 27-08-1997
EP	0218436	A	15-04-1987	JP US AT AU AU BR CA DE DK ES HK JP JP	10508885 T 4656226 A 69057 T 584848 B 6325986 A 8604644 A 1247272 A 3682251 A 463086 A 2002014 A 28192 A 1958714 C 6092473 B	02-09-1998
WO	9106535	A	 16 - 05-1991	JP KR MX NO SG ZA AT AU DE DE	62081459 A 9508518 B 164882 B 863873 A,B, 101791 G 8607454 A 154343 T 6616990 A 69030925 D 69030925 T	14-04-1987 31-07-1995 29-09-1992 31-03-1987 17-01-1992 25-05-1988
US	5385996	A	31-01-1995	US US US AT AU AU	0500575 A 5698648 A 5874511 A 5932675 A 129719 T 605534 B 8339687 A 8804304 A	02-09-1992 16-12-1997
 WO	 9512568		11-05-1995	DE DE EP JP JP	3751581 D 3751581 T 0333758 A 2501486 T 2780716 B	07-12-1995 13-06-1996 27-09-1989 24-05-1990 30-07-1998
				AU BR CA CN EP JP NZ US US ZA	8054494 A 9408154 A 2175655 A 1138320 A 0729449 A 9510181 T 275060 A 5977278 A 5773543 A 9408673 A	23-05-1995 05-08-1997 11-05-1995 18-12-1996 04-09-1996 14-10-1997 24-06-1997 02-11-1999 30-06-1998 04-07-1995

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Inten _nales Aktenzelchen PCT/EP 99/10015

· • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	to any posterior and large into Same	lben Patentfam£le gehören			99/10015
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	M	itglied(er) de etentfamilie	f	Datum der Veröffentlichung
EP 0732359 A	18-09-1996	DE JP	195089 83112	35 A 79 A	19-09-1996 26-11-1996